

Docket No.: M1071.1881
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Tomoyuki Nakamura, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: DIELECTRIC CERAMIC, METHOD OF
PRODUCING THE SAME, AND
MONOLITHIC CERAMIC CAPACITOR

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

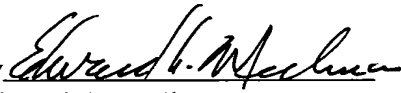
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2003-015646	January 24, 2003

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is
filed herewith.

Dated: December 19, 2003

Respectfully submitted,

By 
Edward A. Meilman
Registration No.: 24,735
DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP
1177 Avenue of the Americas
41st Floor
New York, New York 10036-2714
(212) 835-1400



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

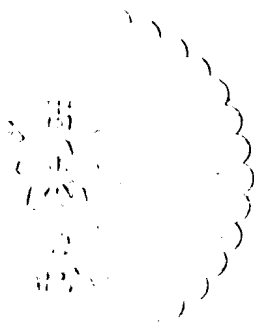
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 5 6 4 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 5 6 4 6]

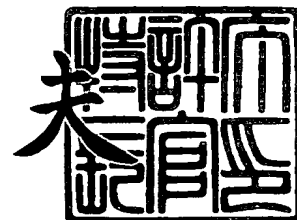
出 願 人 株式会社村田製作所
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 102120

【提出日】 平成15年 1月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12
H01G 4/30

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

【氏名】 中村 友幸

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

【氏名】 小中 宏泰

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

【氏名】 加藤 成

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

【氏名】 武藤 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

【氏名】 佐野 晴信

【特許出願人】

【識別番号】 000006231
【氏名又は名称】 株式会社村田製作所
【代表者】 村田 泰隆

【代理人】

【識別番号】 100085143
【弁理士】
【氏名又は名称】 小柴 雅昭
【電話番号】 06-6779-1498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040970
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体セラミックおよびその製造方法ならびに積層セラミックコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ABO_3 (Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。) で表わされるペロブスカイト型化合物からなる主成分と、

Si、R (Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。) およびM (Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。) を含む添加成分とを含む組成を有し、

結晶粒子と結晶粒子間を占める結晶粒界とを備え、

前記結晶粒子の個数における85%以上のものについては、その断面の90%以上の領域において、前記添加成分が固溶しておらず、かつ前記主成分が存在し、

前記結晶粒界での分析点数における85%以上の分析点において、少なくとも前記Ba、前記Ca、前記Ti、前記Si、前記Rおよび前記Mを含んでいる、誘電体セラミック。

【請求項 2】 前記結晶粒子での前記Ca量および前記Ti量を、それぞれ、 Ca_g および Ti_g とし、前記結晶粒界での前記Ca量および前記Ti量を、それぞれ、 Ca_b および Ti_b としたとき、 $Ca_g / Ti_g < Ca_b / Ti_b$ である、請求項 1 に記載の誘電体セラミック。

【請求項 3】 前記結晶粒子における前記Caの濃度は、前記 ABO_3 で表わされる主成分のA元素中の1~20モル%である、請求項 1 または 2 に記載の誘電体セラミック。

【請求項 4】 前記添加成分における前記Rおよび前記Mの濃度は、主成分100モルに対して、それぞれ、元素として0.05~1.5モルおよび0.1

～2モルである、請求項1ないし3のいずれかに記載の誘電体セラミック。

【請求項5】 ABO_3 (Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。) で表わされ、 c/a 軸比が1.0090以上のペロブスカイト型化合物を合成する工程と、

少なくともBa、Ca、Ti、Si、R (Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。) およびM (Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。) をそれぞれ含む化合物を仮焼することによって仮焼物を得る工程と、

前記ペロブスカイト型化合物と前記仮焼物とを混合した配合物を焼成する工程と
を備える、誘電体セラミックの製造方法。

【請求項6】 前記ペロブスカイト型化合物を合成する工程において得られる前記ペロブスカイト型化合物におけるCa/Tiモル比は、前記仮焼物を得る工程において得られる前記仮焼物におけるCa/Tiモル比よりも小さくされる、請求項5に記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項7】 積層された複数の誘電体セラミック層および複数の前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿いかつ積層方向に重なり合った状態で形成された複数の内部電極を含む、積層体と、前記内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように前記積層体の外表面上に形成される外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサであって、

前記誘電体セラミック層が、請求項1ないし4のいずれかに記載の誘電体セラミックからなる、積層セラミックコンデンサ。

【請求項8】 前記内部電極は、卑金属を含む、請求項7に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項9】 前記外部電極は、卑金属を含む、請求項7または8に記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、誘電体セラミックおよびその製造方法、ならびにこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサに関するもので、特に、積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層の薄層化を有利に図り得るようにするための改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサは、以下のようにして製造されるのが一般的である。

【0003】

まず、その表面に、所望のパターンをもって内部電極となる導電材料を付与した、誘電体セラミック原料粉末を含むセラミックグリーンシートが用意される。誘電体セラミックとしては、たとえば、 BaTiO_3 を主成分とするものが用いられる。

【0004】

次に、上述した導電材料を付与したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着され、それによって一体化された生の積層体が作製される。

【0005】

次に、この生の積層体は焼成され、それによって、焼結後の積層体を得られる。この積層体の内部には、上述した導電材料をもって構成された内部電極が形成されている。

【0006】

次いで、積層体の外表面上に、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように、外部電極が形成される。外部電極は、たとえば、導電性金属粉末およびガラスフリットを含む導電性ペーストを積層体の外表面上に付与し、焼き付けることによって形成される。

【0007】

このようにして、積層コンデンサが完成される。

【0008】

上述した内部電極のための導電材料として、近年、積層セラミックコンデンサの製造コストをできるだけ低くするため、たとえばニッケルまたは銅のような比較的安価な卑金属を用いることが多くなってきている。しかしながら、卑金属をもって内部電極を形成した積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、焼成時における卑金属の酸化を防止するため、中性または還元性雰囲気中での焼成を適用しなければならず、そのため、積層セラミックコンデンサにおいて用いられる誘電体セラミックは、耐還元性を有していなければならない。

【0009】

上述のような耐還元性を有する誘電体セラミックであって、これをもって構成した積層セラミックコンデンサの容量温度特性が J I S 規格の B 特性を満足するものとして、たとえば、 BaTiO_3 を主成分とし、これに希土類元素の酸化物や Mn、Fe、Ni、Cu などの酸化物および焼結助剤などを添加したものが用いられている。

【0010】

このような誘電体セラミックに関して、たとえば特開平 5-9066 号公報（特許文献 1）、特開平 9-270366 号公報（特許文献 2）、特開平 11-302071 号公報（特許文献 3）および特開 2000-58377 号公報（特許文献 4）では、高い誘電率を有し、誘電率の温度変化が小さく、高温負荷寿命が長い、誘電体セラミックの組成が提案されている。

【0011】

また、誘電体セラミックの構造および組織に着目すると、特開平 6-5460 号公報（特許文献 5）、特開 2001-220224 号公報（特許文献 6）および特開 2001-230149 号公報（特許文献 7）では、いわゆるコア-シェル構造の誘電体セラミックが提案されている。

【0012】

また、特開 2001-313225 号公報（特許文献 8）においては、いわゆるコア-シェル構造であるが、コア部がシェル部から部分的に露出している誘電

体セラミックが提案されている。

【0013】

【特許文献1】

特開平5-9066号公報

【特許文献2】

特開平9-270366号公報

【特許文献3】

特開平11-302071号公報

【特許文献4】

特開2000-58377号公報

【特許文献5】

特開平6-5460号公報

【特許文献6】

特開2001-220224号公報

【特許文献7】

特開2001-230149号公報

【特許文献8】

特開2001-313225号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

近年のエレクトロニクス技術の発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサについても、小型化かつ大容量化の傾向が顕著になってきている。積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を図る有効な手段として、誘電体セラミック層の薄層化が挙げられる。誘電体セラミック層の厚みは、商品レベルでは2 μ m以下、実験レベルでは1 μ m以下となってきた。また、誘電体セラミックの誘電率を高くすることも、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を図る有効な手段として重要なことである。

【0015】

また、電気回路を、温度の変動にも関わらず、安定に動作させるためには、こ

れに用いられるコンデンサについても、温度に対して、安定なものでなければならぬ。

【0016】

以上のようなことから、容量の温度変化が小さく、誘電体セラミック層が薄層化されても、電気絶縁性が高く、信頼性に優れる、積層セラミックコンデンサの実現が強く望まれている。

【0017】

前述した特許文献1に記載された誘電体セラミックは、EIA規格におけるX7R特性を満足し、かつ高い電気絶縁性を示すものの、誘電体セラミック層を薄層化したとき、具体的には、 $5\mu\text{m}$ 以下、特に $3\mu\text{m}$ 以下というように薄層化したときの容量温度特性および信頼性に関しては、必ずしも、市場の要求を十分満たし得るものではない。

【0018】

同様に、特許文献2、3および4に記載される誘電体セラミックも、誘電体セラミック層が厚み $2\mu\text{m}$ 以下というように薄層化されるに従って、容量温度特性および信頼性が悪化するという問題がある。

【0019】

また、特許文献5、6および7に記載される、いわゆるコアシェル型の誘電体セラミックは、強誘電性を示すコア部と常誘電性を示すシェル部とによって構成されている。この誘電体セラミックは、優れた容量温度特性を示すものの、常誘電性のシェル部は誘電率が低いため、シェル部の存在により、全体としての誘電率は低下してしまう。これは、1つのセラミック内に複数の誘電体が存在する場合、そのセラミックの誘電率は、対数混合側による足し合わせとなるからである。また、誘電体セラミック層の薄層化に従って、容量温度特性が悪化するとともに、信頼性が低下するという問題もある。

【0020】

また、特許文献8に記載のような構造を有する誘電体セラミックでは、その構造制御を焼成温度で行なっているため、電気的特性のばらつきが生じやすく、そのため、誘電体セラミック層を薄層化した場合、容量温度特性および信頼性を安

定して確保できないという問題がある。

【0021】

以上のようなことから、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化に対応することを目的として、誘電体セラミック層を薄層化した場合、交流信号レベルを薄層化する前と同じにすると、誘電体セラミック層の1層あたりに印加される電界強度が大きくなるため、容量温度特性が著しく低下してしまう。また、信頼性に関しても、誘電体セラミック層を薄層化した場合、直流定格電圧を薄層化する前と同じにすると、誘電体セラミック層の1層あたりに印加される電界強度が大きくなるため、これが著しく低下してしまう。

【0022】

そこで、高誘電率を得ることができるとともに、これを用いて構成された誘電体セラミック層を薄層化しても、誘電率の温度依存性が悪化せず、また、信頼性に優れた、積層セラミックコンデンサを提供することができる、誘電体セラミックの実現が望まれるところである。

【0023】

この発明の目的は、上述のような要望を満たし得る、誘電体セラミックおよびその製造方法、ならびにこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサを提供しようとするところである。

【0024】

【課題を解決するための手段】

この発明は、 ABO_3 （Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。）で表わされるペロブスカイト型化合物からなる主成分と、Si、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。）およびM（Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。）を含む添加成分とを含む組成を有し、結晶粒子と結晶粒子間を占める結晶粒界とを備える、誘電体セラミックにまず向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、次のような構成

を備えることを特徴としている。

【0025】

すなわち、上述の結晶粒子の個数における85%以上のものについては、その断面の90%以上の領域において、上述の添加成分が固溶しておらず、かつ主成分が存在し、また、結晶粒界での分析点数における85%以上の分析点において、少なくともBa、Ca、Ti、Si、RおよびMを含んでいることを特徴としている。

【0026】

なお、上述のように、特定の結晶粒子について、その断面の90%以上の領域において添加成分が固溶していないということは、検出下限濃度0.5%のTEM分析による判定に基づくものである。

【0027】

また、本件明細書において、「結晶粒界」とは、2つの結晶粒子により形成される領域を指す場合と、3つ以上の結晶粒子により形成される領域（いわゆる三重点）を指す場合とがある。より具体的には、セラミックの断面において、結晶学的に結晶粒子間に明らかな層が観察された場合、これが結晶粒界となる。また、セラミックの断面において、結晶学的に結晶粒子間に他の層が観察されず、結晶粒子同士が接合されている場合には、接合点および接合線を中心とした2nmずつの領域が結晶粒界となる。

【0028】

この発明に係る誘電体セラミックにおいて、結晶粒子でのCa量およびTi量を、それぞれ、 Ca_g および Ti_g とし、結晶粒界でのCa量およびTi量を、それぞれ、 Ca_b および Ti_b としたとき、 $Ca_g / Ti_g < Ca_b / Ti_b$ であることが好ましい。

【0029】

また、結晶粒子におけるCaの濃度は、 ABO_3 で表わされる主成分のA元素中の1～20モル%であることが好ましい。

【0030】

また、添加成分におけるRおよびMの濃度は、主成分100モルに対して、そ

れぞれ、元素として0.05～1.5モルおよび0.1～2モルであることが好ましい。

【0031】

この発明は、また、上述のような誘電体セラミックを製造する方法にも向けられる。この発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、次のような構成を備えることを特徴としている。

【0032】

すなわち、この発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、 ABO_3 （Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrであり、Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。）で表わされ、 c/a 軸比が1.0090以上のペロブスカイト型化合物を合成する工程と、少なくともBa、Ca、Ti、Si、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。）およびM（Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。）をそれぞれ含む化合物を仮焼することによって仮焼物を得る工程とを備えている。そして、上述のペロブスカイト型化合物と上述の仮焼物とを混合した配合物が誘電体セラミックの原料として用いられ、誘電体セラミックを得るため、この配合物を焼成する工程が実施される。

【0033】

また、ペロブスカイト型化合物を合成する工程において得られるペロブスカイト型化合物における Ca/Ti モル比が、仮焼物を得る工程において得られる仮焼物における Ca/Ti モル比よりも小さくされると、前述したように、結晶粒子でのCa量およびTi量を、それぞれ、 Ca_g および Ti_g とし、結晶粒界でのCa量およびTi量を、それぞれ、 Ca_b および Ti_b としたとき、 $Ca_g / Ti_g < Ca_b / Ti_b$ となる、誘電体セラミックを得ることができる。

【0034】

この発明は、さらに、上述のような誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサにも向けられる。

【0035】

この発明に係る積層セラミックコンデンサは、積層された複数の誘電体セラミック層および複数の誘電体セラミック層間の特定の界面に沿いかつ積層方向に重なり合った状態で形成された複数の内部電極を含む、積層体と、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように積層体の外表面上に形成される外部電極とを備えるもので、誘電体セラミック層が、上述のような誘電体セラミックからなることを特徴としている。

【0036】

上述の積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極が卑金属を含む場合や、外部電極が卑金属を含む場合において、この発明が特に有利に適用される。

【0037】**【発明の実施の形態】**

図1は、この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【0038】

積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、積層される複数の誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3の間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極4および5とをもって構成される。内部電極4および5は、積層体2の外表面にまで到達するように形成されるが、積層体2の一方の端面6にまで引き出される内部電極4と他方の端面7にまで引き出される内部電極5とが、積層体2の内部において交互に配置されている。

【0039】

積層体2の外表面上であって、端面6および7上には、導電性ペーストを塗布し、次いで焼き付けることによって、外部電極8および9がそれぞれ形成されている。また、外部電極8および9上には、必要に応じて、第1のめっき層10および11がそれぞれ形成され、さらにその上には、第2のめっき層12および13がそれぞれ形成されている。

【0040】

このようにして、積層セラミックコンデンサ 1 において、複数の内部電極 4 および 5 は、積層体 2 の積層方向に互いに重なり合った状態で形成され、それによって、隣り合う内部電極 4 および 5 間で静電容量を形成する。また、内部電極 4 と外部電極 8 とが電氣的に接続されるとともに、内部電極 5 と外部電極 9 とが電氣的に接続され、それによって、これら外部電極 8 および 9 を介して、上述の静電容量が取り出される。

【0041】

誘電体セラミック層 3 は、この発明の特徴となる、次のような誘電体セラミックから構成される。

【0042】

すなわち、 ABO_3 (A は、Ba および Ca、または Ba、Ca および Sr であり、B は、Ti、または Ti ならびにその一部が置換された Zr および Hf の少なくとも 1 種である。) で表わされるペロブスカイト型化合物からなる主成分と、Si、R (R は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu および Y のうちの少なくとも 1 種である。) および M (M は、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、Mo および W のうちの少なくとも 1 種である。) を含む添加成分とを含む組成を有し、結晶粒子と結晶粒子間を占める結晶粒界とを備える、誘電体セラミックから誘電体セラミック層 3 が構成される。

【0043】

この誘電体セラミックは、さらに、次のような特徴を有している。すなわち、上述の結晶粒子の個数における 85% 以上のものについては、その断面の 90% 以上の領域において、上述の添加成分が固溶しておらず、かつ主成分が存在し、また、結晶粒界での分析点数における 85% 以上の分析点において、少なくとも Ba、Ca、Ti、Si、R および M を含んでいる。

【0044】

上述した条件を満足しない場合には、誘電体セラミックの誘電率が低くなり、容量温度特性が悪化し、また、高温負荷寿命が短くなるという不都合を招く。

【0045】

好ましくは、上述の誘電体セラミックにおいて、結晶粒子でのCa量およびTi量を、それぞれ、 Ca_g および Ti_g とし、結晶粒界でのCa量およびTi量を、それぞれ、 Ca_b および Ti_b としたとき、 $Ca_g / Ti_g < Ca_b / Ti_b$ となるようにされる。

【0046】

上述した条件を満足すると、高温負荷寿命のさらなる延長を図ることができ、信頼性をより向上させることができる。

【0047】

また、誘電体セラミックにおいて、結晶粒子におけるCaの濃度は、 ABO_3 で表わされる主成分のA元素中の1～20モル%であることが好ましい。これによって、さらなる高誘電率化を図ることができる。

【0048】

また、添加成分におけるRおよびMの濃度は、主成分100モルに対して、それぞれ、元素として0.05～1.5モルおよび0.1～2モルであることが好ましい。これによって、さらなる高誘電率化、容量温度特性のさらなる向上および高温負荷寿命のさらなる延長を図ることができる。

【0049】

次に、誘電体セラミックないしは図1に示した積層セラミックコンデンサ1の製造方法について説明する。

【0050】

まず、誘電体セラミック層3を構成する誘電体セラミックの原料粉末が用意される。この原料粉末は、以下のようにして作製されることが好ましい。

【0051】

すなわち、所望のA（Aは、BaおよびCa、またはBa、CaおよびSrである。）、およびB（Bは、Ti、またはTiならびにその一部が置換されたZrおよびHfの少なくとも1種である。）を選択するとともに、これらの含有量を選択し、 ABO_3 で表わされるペロブスカイト型化合物が合成される。このとき、ペロブスカイト型化合物のc/a軸比を1.0090以上と、合成度すなわち結晶性が十分に高められるようにすることが重要である。

【0052】

他方、少なくともBa、Ca、Ti、Si、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。）およびM（Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、V、MoおよびWのうちの少なくとも1種である。）をそれぞれ含む化合物を仮焼することによって反応させた仮焼物が作製される。

【0053】

次に、上述のペロブスカイト型化合物と上述の仮焼物とが混合され、得られた配合物が誘電体セラミックの原料粉末とされる。

【0054】

このようにして原料粉末を作製すれば、前述したような条件を満足する誘電体セラミックを得ることが容易である。なお、上述のような原料作製プロセスによる場合だけでなく、たとえば、焼成条件の調整によっても、前述したような条件を満足する誘電体セラミックを得ることができる。

【0055】

また、ペロブスカイト型化合物を合成する工程において得られるペロブスカイト型化合物におけるCa/Tiモル比が、仮焼物を得る工程において得られる仮焼物におけるCa/Tiモル比よりも小さくされると、前述したように、結晶粒子でのCa量およびTi量を、それぞれ、 C_{ag} および T_{ig} とし、結晶粒界でのCa量およびTi量を、それぞれ、 C_{ab} および T_{ib} としたとき、 $C_{ag} / T_{ig} < C_{ab} / T_{ib}$ となる、誘電体セラミックを得ることができる。

【0056】

また、ペロブスカイト型化合物の合成条件を調整することによって、ペロブスカイト型化合物におけるCa量や平均粒子径などを調整することができる。

【0057】

次に、上述のようにして得られた誘電体セラミックのための原料粉末に、有機バインダおよび溶剤を添加し、混合することによって、スラリーが作製され、このスラリーを用いて、誘電体セラミック層3となるセラミックグリーンシートが成形される。

【0058】

次いで、特定のセラミックグリーンシート上に、内部電極4または5となるべき導電性ペースト膜がたとえばスクリーン印刷によって形成される。この導電性ペースト膜は、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金のような卑金属を導電成分として含んでいる。なお、内部電極4および5は、スクリーン印刷法のような印刷法によるほか、たとえば、蒸着法、めっき法などによって形成されてもよい。

【0059】

次いで、上述のように導電性ペースト膜を形成した複数のセラミックグリーンシートが積層されるとともに、これらセラミックグリーンシートを挟むように、導電性ペースト膜が形成されないセラミックグリーンシートが積層され、圧着された後、必要に応じてカットされることによって、積層体2となるべき生の積層体が得られる。この生の積層体において、導電性ペースト膜は、その端縁をいずれかの端面に露出させている。

【0060】

次いで、生の積層体は、還元性雰囲気中において焼成される。これによって、図1に示すような焼結後の積層体2が得られ、積層体2において、前述のセラミックグリーンシートが誘電体セラミック層3を構成し、導電性ペースト膜が内部電極4または5を構成する。

【0061】

次いで、内部電極4および5の露出した各端縁にそれぞれ電氣的に接続されるように、積層体2の端面6および7上に、それぞれ、外部電極8および9が形成される。

【0062】

外部電極8および9の材料としては、内部電極4および5と同じ材料を用いることができるが、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金なども使用可能であり、また、これらの金属粉末に、 $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系ガラス、 $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系ガラスなどからなるガラスフリットを添加したものも使用可能である。積層セラミックコンデンサ1の用途、使用場所などを考慮

に入れて適当な材料が選択される。

【0063】

また、外部電極 8 および 9 は、通常、上述のような導電性金属の粉末を含むペーストを、焼成後の積層体 2 の外表面上に塗布し、焼き付けることによって形成されるが、焼成前の生の積層体の外表面上に塗布し、積層体 2 を得るための焼成と同時に焼き付けることによって形成されてもよい。

【0064】

その後、外部電極 8 および 9 上に、ニッケル、銅などのめっきを施し、第 1 のめっき層 10 および 11 を形成する。そして、この第 1 のめっき層 10 および 11 上に、半田、錫などのめっきを施し、第 2 のめっき層 12 および 13 を形成する。なお、外部電極 8 および 9 上に、このようなめっき層 10～13 のような導体層を形成することは、積層セラミックコンデンサ 1 の用途によっては省略されることもある。

【0065】

以上のようにして、積層セラミックコンデンサ 1 が完成される。

【0066】

なお、誘電体セラミックの原料粉末の作製や、積層セラミックコンデンサ 1 のその他の製造工程のいずれかの段階において、Al、Sr、Zr、Fe、Hf、Na、Co、W、Mo、Mn 等が不純物として混入する可能性があり、これらは、結晶粒子内または結晶粒界に存在する可能性があるが、これら不純物の混入は、積層セラミックコンデンサ 1 の電気的特性上、問題となることはない。

【0067】

また、内部電極 4 および 5 の材料として、前述したように、ニッケルまたは銅が用いられることが好ましい。このような場合、積層セラミックコンデンサ 1 を得るための焼成工程などにおいて、内部電極 4 および 5 に含まれる成分が、誘電体セラミック層 3 を構成する誘電体セラミックの結晶粒子内または結晶粒界に拡散して存在する可能性があるが、このことは、積層セラミックコンデンサ 1 の電気的特性上、問題となることはない。

【0068】

次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

【0069】

【実験例】

(実験例1)

実験例1は、表1に示すように、Ba、CaおよびTiを含む主成分としての ABO_3 として、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ を用い、添加成分として、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Dy_2O_3 およびNiOを用い、この発明の実施例としての試料1ならびに比較例としての試料2-1および2-2を評価したものである。

【0070】

1. 誘電体セラミック原料粉末の作製

(1) 試料1

まず、主成分 ABO_3 の出発原料として、 BaCO_3 、 CaCO_3 および TiO_2 を準備して、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ の組成となるように秤量し、次いで、ボールミルによって72時間混合し、 1150°C で熱処理し、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ を得た。この主成分 ABO_3 の合成度を正方晶の c/a 軸比で評価したところ、表1に示すように、1.0101と非常に高いものであった。また、平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ であった。

【0071】

他方、添加成分を得るため、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Dy_2O_3 およびNiOを、1.05:0.1:1:1:0.05:0.2のモル比になるように秤量し、次いで、ボールミルによって混合し、 1100°C で熱処理し、仮焼物を得た。この仮焼物が反応していることをXRDで確認した。また、仮焼物の平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ であった。

【0072】

次に、表1に示すように、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ の100モルに対して、Baが1.05モル、Caが0.1モル、Tiが1モル、Siが1モル、Dyが0.1モルおよびNiが0.2モルとなるように、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{T}$

TiO_3 と $\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Ti}-\text{Si}-\text{Dy}-\text{Ni}-\text{O}$ 仮焼物とを秤量し、次いで、ボールミルによって混合し、試料 1 に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

【0073】

(2) 試料 2-1

試料 1 の場合と同様の方法により、主成分 ABO_3 としての $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ を得た。

【0074】

他方、添加成分として、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Dy_2O_3 および NiO を、試料 1 の場合と同様の組成となるように秤量し、次いで、仮焼せずに、上記 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ とボールミルによって混合し、試料 2-1 に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

【0075】

(3) 試料 2-2

主成分 ABO_3 としての $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ を得るため、試料 1 の場合と比較して、 BaCO_3 、 CaCO_3 および TiO_2 のボールミルによる混合時間を 5 時間と短くしたことを除いて、試料 1 の場合と同様の方法によって、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ を得た。この主成分 ABO_3 の合成度を c/a 軸比で評価したところ、表 1 に示すように、1.0084 と低いものであった。

【0076】

次に、試料 1 の場合と同様の方法によって、添加成分となる仮焼物を得、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ とこの $\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Ti}-\text{Si}-\text{Dy}-\text{Ni}-\text{O}$ 仮焼物とをボールミルによって混合し、試料 2-2 に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

【0077】

【表1】

試料 番号	主成分 ABO ₃	主成分ABO ₃ の c/a軸比	添加成分		
			R成分	M成分	その他
1	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	1.0101	1.05Ba-0.1Ca-1.0Ti-1.0Si-0.1Dy-0.2Ni-O 仮焼物		
* 2-1	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	1.0101	0.05Dy ₂ O ₃	0.2NiO	1.05BaCO ₃ 0.1CaCO ₃ 1.0TiO ₂ 1.0SiO ₂
* 2-2	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	1.0084	1.05Ba-0.1Ca-1.0Ti-1.0Si-0.1Dy-0.2Ni-O 仮焼物		

【0078】

2. 積層セラミックコンデンサの作製

次に、上述の試料1ならびに試料2-1および2-2の各々に係る誘電体セラミック原料粉末に、ポリビニルブチラル系バインダおよびエタノール等の有機

溶剤を加え、ボールミルを用いた湿式混合を実施することによって、セラミックスラリーを作製した。

【0079】

次に、セラミックスラリーを、ドクターブレード法によって、焼成後の誘電体セラミック層の厚みが $1.5\mu\text{m}$ になるような厚みをもってシート状に成形し、矩形のセラミックグリーンシートを得た。

【0080】

次に、セラミックグリーンシート上に、ニッケルを主体とする導電性ペーストをスクリーン印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。

【0081】

次いで、導電性ペースト膜が引き出されている側が互い違いとなるように、導電性ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを積層し、生の積層体を得た。

【0082】

次に、生の積層体を、窒素雰囲気中において 300°C の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、酸素分圧 10^{-10}MPa の $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気中において、 1200°C の温度にて2時間焼成し、焼結した積層体を得た。

【0083】

次いで、積層体の両端面上に、 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ 系のガラスフリットを含有するとともに銅を導電成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素雰囲気中において 800°C の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

【0084】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅 1.2mm 、長さ 2.0mm および厚さ 1.0mm であり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは、 $1.5\mu\text{m}$ であった。また、有効誘電体セラミック層の数は100であり、1層あたりの対向電極面積は 1.4mm^2 であった。

【0085】

3. 誘電体セラミックの組成分析

試料 1 ならびに試料 2-1 および 2-2 に係る積層セラミックコンデンサについて、その誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの組成を、TEM-EDX によって分析した。

【0086】

より具体的には、結晶粒子の内部については、面組成分析を行ない、結晶粒界を除いた領域を結晶粒子内の領域として画像解析し、20 個の結晶粒子について組成分析を行なった。

【0087】

他方、結晶粒界（三重点を含む。）については、明らかな相として存在する場合には、その相を結晶粒界として 2 nm のプローブ径をもって分析した。明らかな相が存在しない場合には、2 nm のプローブ径での結晶粒子間での分析点を結晶粒界での分析点とした。そして、2 つの結晶粒子間に形成される結晶粒界および 3 つの結晶粒子間に形成される結晶粒界（三重点）について、それぞれ、20 点および 10 点の任意の分析点で組成分析を行なった。

【0088】

これらの組成分析結果が表 2 に示されている。

【0089】

【表 2】

試料 番号	ABO ₃ の占有率が 90%以上の結晶粒子数割合	左記以外の結晶粒子の状態	結晶粒界に Ba、Ca、Ti、Si、Dy、Niが 存在する割合
1	90%	残10% 粒子内のABO ₃ の占有率:80%	93%
* 2-1	15%	残85% 粒子内のABO ₃ の占有率:65%以下	33%
* 2-2	20%	残80% 粒子内のABO ₃ の占有率:75%以下	47%

【0090】

表2において、「ABO₃の占有率が90%以上の結晶粒子数割合」は、結晶粒子の断面の90%以上の領域において、添加成分が固溶しておらず、かつ主成分ABO₃が存在している、そのような結晶粒子の個数についての割合を示している。たとえば、試料1について言えば、この数値が「90%」となっているが、これは分析された20個の結晶粒子のうち、18個の結晶粒子については、そ

の断面の90%以上の領域において、添加成分が固溶しておらず、かつ主成分 ABO_3 が存在していたことを示している。

【0091】

また、表2において、「左記以外の結晶粒子の状態」は、上述した「 ABO_3 の占有率が90%以上の結晶粒子」以外の結晶粒子の状態を示すもので、たとえば、試料1について言えば、「残10%」は、「 ABO_3 の占有率が90%以上の結晶粒子」以外の結晶粒子の個数の割合が10%以上であり、「粒子内の ABO_3 の占有率: 80%」は、このような結晶粒子の内部での ABO_3 が占める断面積の比率が80%であることを示している。

【0092】

また、表2において、「結晶粒界にBa、Ca、Ti、Si、Dy、Niが存在する割合」は、Ba、Ca、Ti、Si、DyおよびNiを検出することができた結晶粒界での分析点の点数についての割合を示している。たとえば、試料1について言えば、結晶粒界での分析点数における93%の分析点において、Ba、Ca、Ti、Si、DyおよびNiを検出したことを示している。

【0093】

図2には、この発明の実施例となる試料1についてのTEM-EDXによる結晶粒子内での組成分析結果が示されている。図2に示すように、試料1では、90%の個数の結晶粒子の90%以上の領域において、Si、DyおよびNiが検出下限濃度（TEM分析による検出限界は0.5モル%）未満であり、実質的に、Ba、CaおよびTiが検出されるだけであった。

【0094】

図3には、上述の試料1についてのTEM-EDXによる結晶粒界での組成分析結果が示されている。図3からわかるように、結晶粒界では、Ba、Ca、Ti、Si、DyおよびNiが検出された。

【0095】

他方、比較例としての試料2-1および2-2では、誘電体セラミックに備える結晶粒子は、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ にDyおよびNiが一部固溶したシェル相と添加成分が固溶していない $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ からなるコ

ア相とをもって構成される、いわゆるコア-シェル構造となっていた。

【0096】

4. 電気的特性の測定

また、前述のようにして得られた試料1ならびに試料2-1および2-2に係る積層セラミックコンデンサの各種電気的特性を測定した。

【0097】

まず、各積層セラミックコンデンサの室温での誘電率 ϵ および誘電正接($\tan \delta$)を、温度25℃、1kHz、および0.5V_{rms}の条件下で測定した。

【0098】

また、温度変化に対する静電容量の変化率を求めた。この温度変化に対する静電容量の変化率については、JIS規格のB特性すなわち20℃での静電容量を基準とした-25℃での変化率および85℃での変化率($\Delta C/C_{20}$)と、EIA規格のX7R特性すなわち25℃での静電容量を基準とした-55℃での変化率および125℃での変化率($\Delta C/C_{25}$)とを評価した。

【0099】

また、高温負荷寿命試験を実施した。高温負荷寿命試験は、温度125℃において電界強度が10kV/mmになるように15Vの電圧を印加しながら、その絶縁抵抗の経時変化を測定し、1000時間経過するまでに絶縁抵抗値が200k Ω 以下になった試料を不良と判定し、100個の試料について、この不良が発生した試料数の比率(不良率)を求めたものである。

【0100】

以上の誘電率 ϵ 、 $\tan \delta$ 、温度特性($\Delta C/C_{20}$ および $\Delta C/C_{25}$)ならびに不良率が、表3に示されている。

【0101】

【表 3】

試料 番号	誘電率 ϵ	$\tan \delta$ (%)	温度特性 ($\Delta C/C_{20}$) (%)		温度特性 ($\Delta C/C_{25}$) (%)		高温負荷寿命 (不良率) 1000時間
			-25°C	85°C	-55°C	125°C	
1	3380	7.2	-4.6	-8.5	-7.6	-11.7	0/100
* 2-1	2461	6.3	-8.1	-12.1	-11.1	-17.3	47/100
* 2-2	2352	5.4	-6.9	-10.7	-9.8	-16.2	42/100

【0102】

表 3 から、表 2 に示した「 ABO_3 が占める割合が 90 % 以上の結晶粒子数割合」が 85 % 以上であり、かつ「結晶粒界に Ba、Ca、Ti、Si、Dy、Ni が存在する割合」が 85 % 以上である、試料 1 によれば、誘電体セラミック層の厚みが 1.5 μm というように非常に薄いにも関わらず、信頼性かつ容量温度

特性に優れた、高誘電率の誘電体セラミックが得られていることがわかる。

【0103】

これに対して、上述した条件を満たさない試料 2-1 および 2-2 では、試料 1 に比べて、誘電率が低く、容量温度特性の変化率も大きく、信頼性に劣っている。

【0104】

(実験例 2)

実験例 2 では、この発明に係る誘電体セラミックにおける Ca 量および Ti 量の比率に関する好ましい範囲を求めた。結晶粒子での Ca 量および Ti 量を、それぞれ、 Ca_g および Ti_g とし、結晶粒界（三重点を含む。）での Ca 量および Ti 量を、それぞれ、 Ca_b および Ti_b としたとき、 Ca_g / Ti_g 比および Ca_b / Ti_b 比は、たとえば、主成分原料の Ca 量と Ti 量との比すなわち Ca / Ti 比および添加成分原料の Ca 量と Ti 量との比すなわち Ca / Ti 比を変えることにより、容易に制御されることができる。

【0105】

表 4 は、実験例 1 における表 1 に対応する表であって、この実験例 2 において作製された試料の主成分 ABO_3 の組成および c / a 軸比ならびに添加成分としての仮焼物の組成を示している。

【0106】

【表 4】

試料 番号	主成分 ABO ₃	主成分ABO ₃ のc/a軸比	添加成分 (仮焼物)
3	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})TiO ₃	1.0102	1.1Ba-0.2Ca-1.0Ti-1.4Si-1.0Dy-1.0Mn-0.5Ni-0.5Mg-O
4	100(Ba _{0.90} Ca _{0.10})TiO ₃	1.0101	1.05Ba-0.1Ca-0.8Ti-0.8Si-1.2Er-1.0Mn-O
5	100(Ba _{0.90} Ca _{0.10})(Ti _{0.995} Zr _{0.005})O ₃	1.0097	0.95Ba-0.15Ca-1.0Ti-1.2Si-1.2Er-1.0Co-0.5Cr-O
6	100(Ba _{0.97} Ca _{0.03})(Ti _{0.985} Zr _{0.005} Hf _{0.01})O ₃	1.0098	1.1Ba-0.25Ca-0.8Ti-1.0Si-0.5Y-0.5Ho-0.8Mg-O
7	100(Ba _{0.97} Ca _{0.03})(Ti _{0.99} Zr _{0.01})O ₃	1.0092	1.0Ba-0.05Ca-1.0Ti-1.4Si-0.8Y-0.3Tm-1.0Mg-0.2Fe-O
8	100(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.995} Hf _{0.005})O ₃	1.0097	1.05Ba-0.05Ca-1.5Ti-1.0Si-0.5Sm-0.5Ho-0.8Mn-0.4Fe-O
9	100(Ba _{0.90} Ca _{0.08} Sr _{0.02})O ₃	1.0098	0.95Ba-0.1Ca-2.0Ti-0.8Si-1.2Yb-0.5Cu-0.3Mn-0.2Ni-O
10	100(Ba _{0.90} Ca _{0.08} Sr _{0.02})(Ti _{0.99} Zr _{0.01})O ₃	1.0090	1.1Ba-0.1Ca-1.5Ti-0.5Si-1.0Y-0.4Yb-0.5Mn-0.5Al-O

【0107】

表 4 に示した各試料について、実験例 1 の場合と同様の方法によって、積層セラミックコンデンサを作製し、かつ同様の電気的特性についての評価を行なった

。電気的特性の評価結果が表5に示されている。なお、高温負荷寿命試験については、実験例1の場合と同様の1000時間の試験だけでなく、2000時間の試験も行なった。

【0108】

また、表5には、得られた積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックにおける結晶粒子での $\text{Ca}_g / \text{Ti}_g$ 比および結晶粒界での $\text{Ca}_b / \text{Ti}_b$ 比も示されている。

【0109】

【表 5】

試料 番号	Ca_g/Ti_g 比	Ca_b/Ti_b 比	誘電率 ϵ	$\tan \delta$ (%)	温度特性 ($\Delta C/C_{20}$) (%)		温度特性 ($\Delta C/C_{25}$) (%)		高温負荷寿命 (不良率)	
					-25°C	85°C	-55°C	125°C	1000時間	2000時間
3	0.052	0.179	3275	6.3	-3.0	-8.0	-5.2	-11.0	0/100	0/100
4	0.099	0.121	2886	8.4	-2.4	-7.5	-4.7	-10.2	0/100	0/100
5	0.100	0.144	2892	8.1	-2.3	-7.4	-4.8	-10.3	0/100	0/100
6	0.041	0.311	3420	5.1	-2.1	-7.8	-5.7	-12.2	0/100	0/100
7	0.029	0.052	3624	5.3	-3.8	-9.5	-6.2	-14.1	0/100	0/100
8	0.053	0.034	3423	6.4	-3.2	-8.7	-5.8	-11.8	0/100	9/100
9	0.084	0.046	3108	7.9	-2.9	-8.3	-5.5	-11.7	0/100	34/100
10	0.090	0.068	3055	7.9	-2.6	-8.0	-5.1	-11.3	0/100	16/100

【0110】

試料 3～7 は、表 4 に示すように、添加成分原料の Ca/Ti 比を主成分原料

の Ca/Ti 比よりも大きくすることによって、表 5 に示すように、 Ca_b/Ti_b 比を Ca_g/Ti_g 比よりも大きくしたものである。他方、試料 8～10 は、表 4 に示すように、主成分原料の Ca/Ti 比を添加成分原料の Ca/Ti 比よりも大きくすることによって、表 5 に示すように、 Ca_b/Ti_b 比を Ca_g/Ti_g 比よりも小さくしたものである。

【0111】

表 5 に示すように、試料 3～10 は、いずれも、優れた電気的特性を示しているが、特に、2000 時間の高温負荷寿命（不良率）に注目すると、 Ca_b/Ti_b 比を Ca_g/Ti_g 比よりも大きくした試料 3～7 によれば、逆に Ca_b/Ti_b 比を Ca_g/Ti_g 比よりも小さくした試料 8～10 に比べて、より優れた信頼性を示すことがわかる。

【0112】

（実験例 3）

実験例 3 は、誘電体セラミックスの結晶粒子における Ca の濃度の好ましい範囲を評価するために実施したものである。

【0113】

表 6 は、実験例 1 における表 1 に対応するもので、この実験例 3 において作製された試料についての主成分 ABO_3 の組成、主成分 ABO_3 の c/a 軸比および添加成分としての仮焼物の組成を示している。

【0114】

【表 6】

試料 番号	主成分 ABO ₃	主成分ABO ₃ のc/a軸比	添加成分 (仮焼物)
* 11	100BaTiO ₃	1.0099	1.1Ba-0.2Ca-1.0Ti-1.4Si-1.0Dy-1.0Mn-0.5Ni-0.5Mg-O
12	100(Ba _{0.89} Ca _{0.01})TiO ₃	1.0102	1.1Ba-0.2Ca-1.0Ti-1.4Si-1.0Dy-1.0Mn-0.5Ni-0.5Mg-O
13	100(Ba _{0.89} Ca _{0.10} Sr _{0.01})TiO ₃	1.0097	1.0Ba-0.1Ca-1.2Ti-1.2Si-1.0Dy-1.0Mn-0.5Ni-0.5Mg-O
14	100(Ba _{0.80} Ca _{0.20})(Ti _{0.995} Hf _{0.005})O ₃	1.0095	1.0Ba-0.1Ca-1.2Ti-1.2Si-1.0Dy-1.0Mn-0.5Ni-0.5Mg-O
15	100(Ba _{0.75} Ca _{0.25})TiO ₃	1.0094	1.0Ba-0.2Ca-1.0Ti-1.4Si-1.0Dy-1.0Mn-0.5Ni-0.5Mg-O

【0115】

表6に示すように、主成分ABO₃におけるAサイトでのCa置換量すなわち主成分ABO₃におけるCaの濃度の異なる種々の誘電体セラミック原料粉末を

用意し、実験例 1 の場合と同様の方法によって、積層セラミックコンデンサを作製した。また、得られた積層セラミックコンデンサについて、実験例 2 の場合と同様の電気的特性の評価を行なった。その評価結果が表 7 に示されている。

【0116】

【表 7】

試料 番号	誘電率 ϵ	$\tan \delta$ (%)	温度特性 ($\Delta C/C_{20}$) (%)		温度特性 ($\Delta C/C_{25}$) (%)		高温負荷寿命 (不良率)	
			-25°C	85°C	-55°C	125°C	1000時間	2000時間
* 11	2314	1	-9.8	-2.2	-16.3	-20.4	0/100	0/100
12	3290	3.5	-2.8	-9.2	-6.8	-14.3	0/100	0/100
13	3208	6.6	-2.4	-4.3	-4.2	-7.2	0/100	0/100
14	2987	8.5	-0.9	-3.1	-2.0	-2.8	0/100	0/100
15	2686	9.1	-0.8	-2.9	-1.2	-3.1	7/100	33/100

【0117】

試料 11 では、表 6 に示すように、主成分 ABO_3 において Ca が添加されていない。その結果、表 7 に示すように、試料 11 では、他の試料 12～15 に比べて、誘電率が低く、容量温度特性が劣っている。

【0118】

これに対して、試料 12～15 では、表 6 に示すように、主成分 ABO_3 において Ca が添加されている。その結果、表 7 に示すように、試料 12～15 では、いずれも、優れた電気的特性を示している。

【0119】

特に、試料 12～15 の間で比較すると、試料 12～14 では、主成分 ABO_3 における Ca の濃度は 1～20 モル% の範囲にあり、試料 15 では、 Ca の濃度は 20 モル% を超える 21 モル% である。その結果、表 7 に示した、特に誘電率および高温負荷寿命（不良率）に注目すると、 Ca の濃度が 1～20 モル% の範囲にある試料 12～14 によれば、 Ca の濃度がこの範囲から外れた試料 15 に比べて、より高い誘電率を示し、高温負荷寿命試験においても、より高い信頼性を示している。

【0120】

（実験例 4）

実験例 4 は、添加成分原料である R (La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu および Y のうちの少なくとも 1 種) および M (Mn 、 Ni 、 Cu 、 Fe 、 Cr 、 Co 、 Mg 、 Al 、 V 、 Mo および W のうちの少なくとも 1 種) の化合物についての主成分 ABO_3 100 モルに対する添加量についての好ましい範囲を評価するために実施したものである。

【0121】

表 8 は、実験例 1 における表 1 に対応するもので、この実験例 4 において作製された試料の主成分 ABO_3 の組成、主成分 ABO_3 の c/a 軸比および添加成分としての仮焼物の組成を示している。また、表 8 における「添加成分（仮焼物）」を示す各欄の下には、上述した R 成分および M 成分の各々についての元素としての濃度が、主成分 100 モルに対するモル比で示されている。

【0122】

【表 8】

試料 番号	主成分 ABO ₃	主成分ABO ₃ のc/a軸比	添加成分(仮焼物)		
			R成分(モル)		M成分(モル)
* 19	100(Ba _{0.90} Ca _{0.10})TiO ₃	1.0098	0.95Ba-0.1Ca-0.8Ti-1.4Si-0.6Mn-0.2Ni-0.2Mg-0.1V-O	0	1.1
20	100(Ba _{0.90} Ca _{0.10})TiO ₃	1.0098	0.95Ba-0.1Ca-0.8Ti-1.4Si-0.04Yb-0.02La-0.02Gd-0.6Mn-0.2Ni-0.5V-0.2Al-O	0.08	1.3
21	100(Ba _{0.93} Ca _{0.05} Sr _{0.02})TiO ₃	1.0096	0.95Ba-0.1Ca-0.8Ti-1.4Si-0.4Dy-0.2Sm-0.2Ho-0.5Mg-0.3Cr-O	0.8	0.8
22	100(Ba _{0.90} Ca _{0.04} Sr _{0.01})TiO ₃	1.0093	0.95Ba-0.1Ca-0.8Ti-1.4Si-0.6Dy-0.3Eu-0.3Er-0.6Mn-0.5Ni-0.5Cr-O	1.2	1.6
23	100(Ba _{0.90} Ca _{0.10})TiO ₃	1.0101	0.95Ba-0.1Ca-1.2Ti-1.8Si-1.0Dy-0.5Ce-0.2Tm-1.0Mn-0.5Ni-0.5Mg-O	1.7	2
* 24	100(Ba _{0.97} Ca _{0.03})(Ti _{0.995} Zr _{0.005})O ₃	1.0096	1.0Ba-0.1Ca-1.2Ti-1.8Si-0.5Sm-0.5Ho-0.2Pr-0.06Mn-0.02Mo-0.02W-O	1	0
25	100(Ba _{0.97} Ca _{0.03})(Ti _{0.995} Zr _{0.005})O ₃	1.0097	1.0Ba-0.1Ca-1.2Ti-1.8Si-0.5Sm-0.5Ho-0.2Pr-0.06Mn-0.02Mo-0.02W-O	1.2	0.12
26	100(Ba _{0.97} Ca _{0.02} Sr _{0.01})TiO ₃	1.0094	1.0Ba-0.1Ca-1.2Ti-1.8Si-0.5Yb-0.5Ce-0.5Tb-0.4Mn-0.2Mg-0.2Cu-O	1.5	0.8
27	100(Ba _{0.97} Ca _{0.03})(Ti _{0.99} Hf _{0.01})O ₃	1.0097	1.0Ba-0.1Ca-1.2Ti-1.8Si-0.4Y-0.3Nd-0.1Lu-1.0Mn-0.6Co-0.4Fe-O	0.8	2
28	100(Ba _{0.98} Ca _{0.03} Sr _{0.01})TiO ₃	1.0098	1.0Ba-0.1Ca-1.2Ti-1.8Si-0.5Y-0.4Gd-0.2Eu-1.0Mn-0.5Ni-0.5Fe-0.2Al-O	1.1	2.2

【0123】

表 8 において、試料 19～23 では、添加成分における R 成分の添加量が、この試料番号の順に増加されている。他方、試料 24～28 では、添加成分における M 成分の添加量が、この試料番号の順に増加されている。

【0124】

また、表 8 に示した組成を有する誘電体セラミック原料粉末を用いて、実験例 1 の場合と同様の方法によって作製された積層セラミックコンデンサの電気的特性が表 9 に示されている。表 9 に示した電気的特性は、実験例 2 の場合と同様の項目について評価したものである。

【0125】

【表 9】

試料 番号	誘電率 ϵ	$\tan \delta$ (%)	温度特性 ($\Delta C/C_{20}$) (%)		温度特性 ($\Delta C/C_{25}$) (%)		高温負荷寿命 (不良率)	
			-25°C	85°C	-55°C	125°C	1000時間	2000時間
* 19	3598	8.5	-2.4	-0.1	-5.3	-19.6	43/100	98/100
20	3221	8.7	-2.4	-7.7	-4.2	-10.1	0/100	0/100
21	3162	6.8	-2.5	-7.6	-4.9	-10.4	0/100	0/100
22	3145	7.1	-3.1	-9.0	-4.8	-12.2	0/100	0/100
23	2686	5.3	-2.7	-9.2	-4.8	-12.5	0/100	0/100
* 24	3562	8.1	-2.9	-1.2	-5.3	-18.0	73/100	100/100
25	3485	5.7	-3.2	-8.2	-5.1	-11.7	0/100	0/100
26	3420	5.6	-3.5	-8.2	-4.9	-12.1	0/100	0/100
27	3212	5.8	-2.8	-9.4	-5.0	-13.8	0/100	0/100
28	2640	5.5	-3.3	-9.5	-5.2	-14.1	0/100	0/100

【0126】

試料 19～23 の間で比較すると、まず、試料 19 では、添加成分において R 成分が添加されていない。したがって、表 9 に示すように、試料 19 では、高温負荷寿命試験において信頼性が低く、また、容量温度特性 ($\Delta C/C_{25}$) において、他の試料に比べて劣っている。これに対して、試料 20～23 では、高温負

荷寿命試験において優れた信頼性を示し、また、温度特性についても良好な結果が得られている。

【0127】

特に、試料20～23の間で比較すると、試料20～22については、R成分の濃度が、主成分100モルに対して、0.05～1.5モルの条件を満たしており、R成分の濃度が1.5モルを超える試料23に比べて、より高い誘電率を示し、また、温度特性においても、より好ましい特性を示している。

【0128】

次に、試料24～28の間で比較すると、まず、試料24では、添加成分においてM成分が添加されていないため、絶縁性が確保できず、高温負荷寿命試験において信頼性が低く、また、温度特性($\Delta C/C_{25}$)において、他の試料に比べて劣っている。これに対して、試料25～28では、高温負荷寿命試験および温度特性において優れた結果を示している。

【0129】

特に、試料25～28の間で比較すると、添加成分におけるM成分の濃度が、主成分100モルに対して、0.1～2モルである試料25～27では、M成分の濃度が2モルを超える試料28に比べて、高い誘電率を示し、また、温度特性においても優れた特性を示している。

【0130】

【発明の効果】

以上のように、この発明に係る誘電体セラミックによれば、これをもって構成される誘電体セラミック層を薄層化しても、優れた信頼性を与えることができ、また、容量温度特性に優れ、かつ高い誘電率を与えることができる。したがって、この誘電体セラミックを用いて積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を構成すれば、高い信頼性および優れた容量温度特性を有する積層セラミックコンデンサを実現するとともに、誘電体セラミック層の薄層化による積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を図ることができる。

【0131】

この発明に係る誘電体セラミックにおいて、結晶粒子でのCa量およびTi量

を、それぞれ、 C_{ag} および T_{ig} とし、結晶粒界での Ca 量および Ti 量を、それぞれ、 C_{ab} および T_{ib} としたとき、 $C_{ag} / T_{ig} < C_{ab} / T_{ib}$ となる条件が満足されると、信頼性をより向上させることができる。

【0132】

また、この発明に係る誘電体セラミックにおいて、結晶粒子における Ca の濃度が、 ABO_3 で表わされる主成分の元素中の 1～20 モル% となるようにされると、より高い誘電率を得ることができる。

【0133】

また、この発明に係る誘電体セラミックにおいて、添加成分における R および M の濃度が、主成分 100 モルに対して、それぞれ、元素として 0.05～1.5 モルおよび 0.1～2 モルとなるようにされると、誘電率、容量温度特性および信頼性のさらなる向上を図ることができる。

【0134】

次に、この発明に係る誘電体セラミックの製造方法によれば、上述したようなこの発明に係る誘電体セラミックを容易かつ確実に製造することができる。

【0135】

上述の製造方法において、ペロブスカイト型化合物を合成する際、このペロブスカイト型化合物の c/a 軸比を 1.0090 以上として、合成度を十分に高めているため、ペロブスカイト型化合物からなる主成分と添加成分との反応を抑制することができ、この発明に係る誘電体セラミックを製造することができる。

【0136】

また、この発明に係る誘電体セラミックの製造方法において、ペロブスカイト型化合物を合成する際のペロブスカイト型化合物における Ca/Ti モル比が、仮焼物における Ca/Ti モル比より小さくされると、前述したような $C_{ag} / T_{ig} < C_{ab} / T_{ib}$ となる誘電体セラミックを容易に得ることができる。

【0137】

また、この発明に係る誘電体セラミックは、還元性雰囲気での焼成が可能であるので、これを用いて積層セラミックコンデンサを構成したとき、内部電極材料として卑金属を有利に用いることができる。また、誘電体セラミック層の焼成と

同時に、外部電極を焼成によって形成する場合には、外部電極材料として卑金属を有利に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ 1 を図解的に示す断面図である。

【図 2】

この発明の実施例となる試料 1 についての TEM-EDX による結晶粒子内での組成分析結果を示す図である。

【図 3】

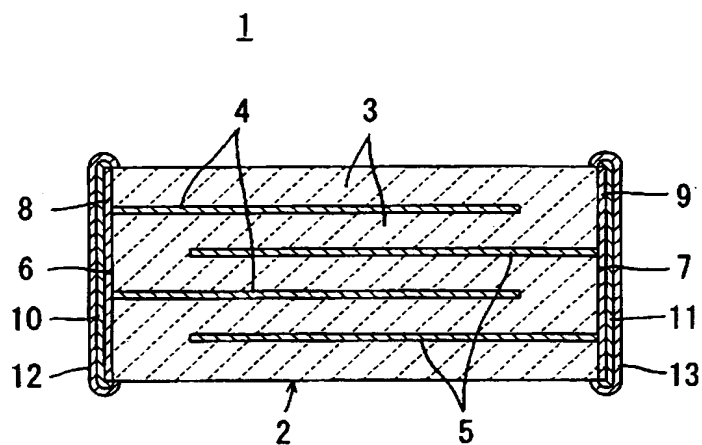
図 2 に示した試料 1 についての TEM-EDX による結晶粒界での組成分析結果を示す図である。

【符号の説明】

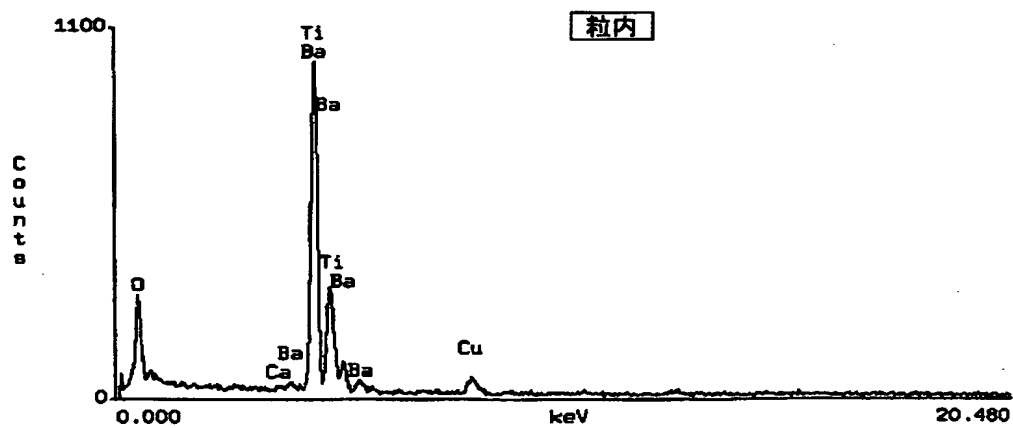
- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 誘電体セラミック層
- 4, 5 内部電極
- 8, 9 外部電極

【書類名】 図面

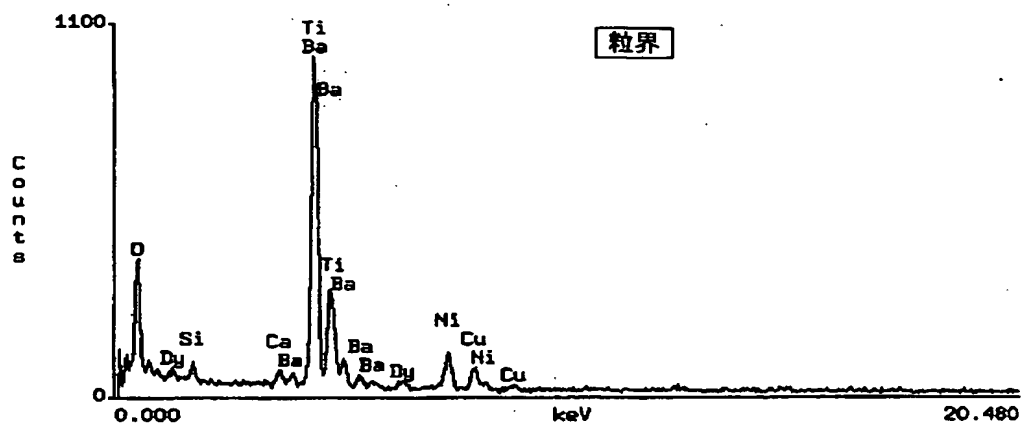
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 還元性雰囲気での焼成によって得られるものであって、これを用いて積層セラミックコンデンサを構成したとき、誘電体セラミック層を薄層化しても、高い信頼性が得られ、また、容量温度特性に優れかつ高い誘電率を有する誘電体セラミックを提供する。

【解決手段】 Ba、CaおよびTiを含む ABO_3 で表されるペロブスカイト型化合物からなる主成分と、Si、R（La等）およびM（Mn等）を添加成分とを含む組成を有し、結晶粒子の個数における85%以上のものについては、その断面の90%以上の領域において、添加成分が固溶しておらず、かつ主成分が存在し、結晶粒界での分析点数における85%以上の分析点において、少なくともBa、Ca、Ti、Si、RおよびMを含んでいる、誘電体セラミック。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 5 6 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 2 3 1]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

京 都 府 長 岡 京 市 天 神 二 丁 目 2 6 番 1 0 号

氏 名

株 式 会 社 村 田 製 作 所